

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 4/643, 10/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/43717 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. September 1999 (02.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00956 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 1999 (13.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 08 253.3 27. Februar 1998 (27.02.98) DE (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, D-55116 Mainz (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BOHNEN, Hans [DE/DE]; Grenzstrasse 146, D-47441 Moers (DE). FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 97, D-60529 Frankfurt am Main (DE). KÜBER, Frank [DE/DE]; Bleibiskopfstrasse 10, D-61440 Oberursel (DE). (74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Aventis Research & Technologies GmbH & Co. KG, Patent- und Lizenzabteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: CATALYST SYSTEM, METHOD FOR PRODUCING SAME AND ITS USE FOR THE POLYMERISATION OF OLEFINS (54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN		
$\left[M^1 Q_x^1 Q_y^2 Q_z^3 \right]^\ominus A^+ \quad (I)$		
(57) Abstract The invention relates to a novel catalyst system and its use in the polymerisation of olefins. Said catalyst system contains at least one support, a metallocene and a compound of formula (I), where M^1 is an element of group IIa, IIIa, IVa or Va of the periodic table of elements; x, y, z is equal to 0 or 1; A is a cation; and Q^1, Q^2 and Q^3 is a ligand system which starting from a biphenyl parent structure is linked to M^1 via positions 2 and 12.		
(57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung beschreibt ein neuartiges Katalysatorsystem und dessen Verwendung in der Polymerisation von Olefinen. Das Katalysatorsystem enthält mindestens einen Träger, ein Metallocen und eine Verbindung der Formel (I), worin M^1 ein Element der Gruppe IIa, IIIa, IVa oder Va des Periodensystems der Elemente ist, x, y, z : gleich 0 oder 1 sind, A ein Kation ist, Q^1, Q^2, Q^3 ein Liganden-System, das ausgehend von einem Biphenyl-Grundgerüst über die Positionen 2 und 12 an M^1 gebunden ist, bedeutet.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung**Katalysatorsystem, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Polymerisation von Olefinen**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Polymerisation von Olefinen.

10 Ziegler Typ Katalysatoren auf der Basis gewinkelten Metallocene mit Metallen der Gruppe 4 bilden eine neue Generation industriell einsetzbarer Katalysatoren zur Polymerisation von α -Olefinen (H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283).

15 Zu Erhalt eines aktiven Katalysatorsystems wird der Metallocenkomplex mit einem großen Überschuß an Methylaluminiumoxan (MAO) behandelt (H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem., 1980, 18, 99). Dies hat neben den hohen Co-Katalysatorkosten den Nachteil eines hohen Aluminiumanteils im erhaltenen Polymer. Deshalb wurden neue Aktivierungsmethoden, die ohne Überstöchiometrische Menge an Aktivator auskommen, entwickelt. Die Synthese von „Kationen-ähnlichen“ Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Darin erfolgt die Alkylabstraktion von einer Metallocenalkylverbindung mittels Trispentafluorphenylboran, die stöchiometrisch zum Metallocen eingesetzt wird.

20 In EP-A-0,427,697 wird dieses Syntheseprinzip und ein entsprechendes Katalysatorsystem, bestehend aus einer neutralen Metallocenspezies (z.B. Cp_2ZrMe_2), einer Lewis-Säure (z.B. $B(C_6F_5)_3$) und Aluminiumalkylen beansprucht. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form $LMX^+ XA^-$ nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP-A-0,520,732 beansprucht.

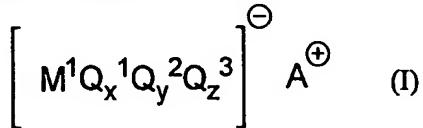
25 EP-A-0,558,158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form $[R_3NH]^+[BPh_4]^-$ dargestellt werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z.B. $Cp_2^*ZrMe_2$ liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses reagiert über C-H-Aktivierung zum Zwitterion $Cp_2^*Zr^+-(m-C_6H_4)-BPh_3^-$ ab. Das Zr-Atom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylringes gebunden und wird 30 über eine agostische Wasserstoffbindung stabilisiert.

In US-A-5,348,299 werden entsprechende Systeme beansprucht, wobei Dimethylaniliniumsalze mit perfluorierten Tetraphenylboraten verwendet werden. Neben der aktivierenden Wirkung der Borat-Salze übt ihre Ligandensphäre eine wichtige Funktion auf das Reaktionsgleichgewicht aus. Große sperrige Liganden verhindern weitgehend die Dimerisierung der Metalloceniumfragmente und drängen somit die Gleichgewichtslage auf die Seite der katalytisch aktiven Spezies. Die bislang beschriebenen einkernigen Borat-Anionen sind durch vier Aryl-Liganden charakterisiert, und können durch den Einbau von sperrigen Gruppen am Liganden Einfluß auf das Reaktionsgleichgewicht nehmen (WO 95/24268). Nachteile dieser Systeme sind die aufwendigen Synthesen, sowie die extreme Empfindlichkeit der resultierenden Metallocenium-Komplexe.

Die Aufgabe bestand darin ein kostengünstiges Katalysatorsystem bereitzustellen, das die Vorteile sperriger Liganden beinhaltet, jedoch die Nachteile der bestehenden sperrigen Aryl-Liganden ausschließt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysatorsystem enthaltend

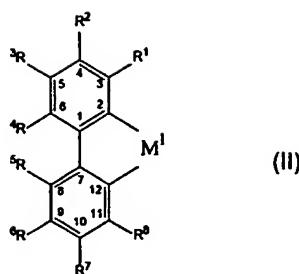
- mindestens einen Träger,
- mindestens ein Metallocen
- mindestens eine Verbindung der Formel (I)



worin

M¹ ein Element der Gruppen IIa, IIIa, IVa oder Va des Periodensystems der Elemente ist,
x gleich 0 oder 1 ist,
y gleich 0 oder 1 ist,
z gleich 0 oder 1 ist,
A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium-, Phosphonium oder Sulfonium-Kation oder eine
quatäre Ammonium-Verbindung ist,
Q¹, Q², Q³ ein Liganden-System, das ausgehend von einem Biphenyl-
Grundgerüst über die Positionen 2 und 12 an M¹ gebunden ist,
bedeutet und der allgemeinen Formel (II), worin

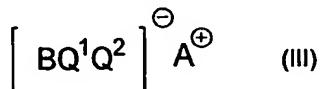
3



R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl, oder eine OSiR₃⁹-Gruppe sind, worin R⁹ gleich oder verschieden sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl, sind und gegebenenfalls zwei oder mehrere Reste R¹ bis R⁸ so miteinander verbunden sind, daß sie ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls substituiert sein kann.

15

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Verbindungen der Formel (I) um solche, bei denen M¹ gleich Bor ist. Derartige Verbindungen werden durch die Formel (III) beschrieben



20

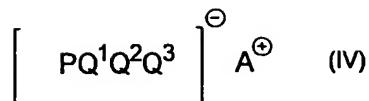
worin

A ein Kation der Gruppe Ia, Iia, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium-, Phosphonium oder Sulfonium-Kation oder eine quatäre Ammonium-Verbindung ist,

25

Q¹ und Q² gleich oder verschieden sind und ein Liganden-System, das ausgehend von einem Biphenyl-Grundgerüst über die Positionen 2 und 12 an B gebunden ist, bedeutet, wobei Q der allgemeinen Formel (II) entspricht.

Eine gleichermaßen bevorzugte Verbindung der Formel (I) ist eine Verbindung in der M¹ gleich Phosphor ist. Derartige Verbindungen werden durch die Formel (IV)



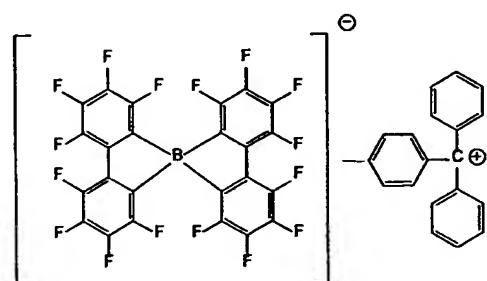
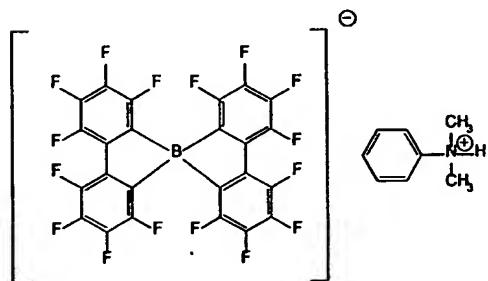
worin

A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium-, Phosphonium oder Sulfonium-Kation oder eine quatäre Ammonium-Verbindung ist,

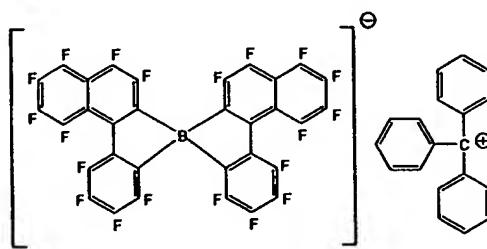
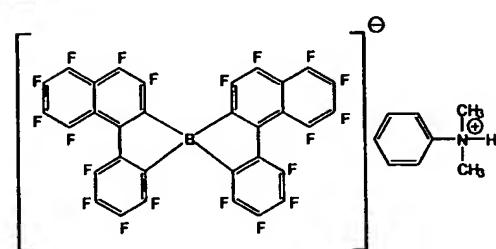
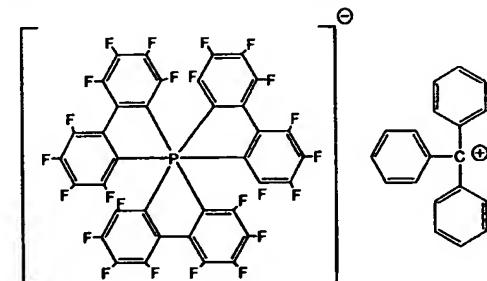
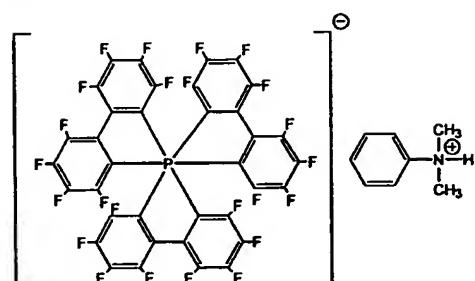
5 Q¹, Q², Q³ gleich oder verschieden sind und ein Liganden-System, das ausgehend von einem Biphenyl-Grundgerüst über die Positionen 2 und 12 an P gebunden ist, bedeuten, wobei Q der allgemeinen Formel (II) entspricht.

10

Besonders bevorzugte aber nicht limitierende Beispiele für die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formeln (III) und (IV) sind:



15



Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält mindestens ein Metallocenen, 20 wobei dieses durch das Kation A ionisiert werden kann und sich ein Ionenpaar aus

Metallocen-Kation und einem nicht bzw. nur schwach koordinierenden Anion ausbildet.

Die erfindungsgemäßen chemischen Verbindungen der Formel (II) kann zusammen

5 mit einer Organometallübergangsverbindung als Katalysatorsystem verwendet werden. Als Organometallübergangsverbindung werden z.B.

Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z.B. in EP-A-0 129 368, EP-A-0 561 479, EP-A-0 545 304 und EP-A-0 576 970 beschrieben sind,

10 Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die z.B. in EP-A-0 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP-A-0 632 063 beschrieben, π -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP-A-0 659 758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP-A-0 661 300 beschrieben. Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-

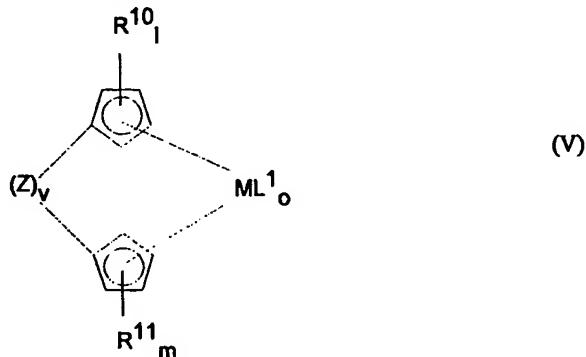
15 Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. und IV.

Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McConville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe

20 der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Ni^{2+} oder Pd^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und , Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Co^{2+} oder Fe^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem.

25 Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel (V).



worin

M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

R¹⁰ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃¹² sind, worin

R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl, oder R¹⁰ eine C₁-C₃₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl,

Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹⁰ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹⁰ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

R¹¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃¹² sind, worin

R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl, oder R⁸ eine C₁-C₃₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-

Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

I gleich 5 für v = 0, und I gleich 4 für v = 1 ist,

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl, ein Halogenatom, oder OR¹⁶, SR¹⁶, OSiR₃¹⁶, SiR₃¹⁶, PR₂¹⁶ oder NR₂¹⁶ bedeuten, worin R¹⁶ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀ Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-,

Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-

Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

- o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
- Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden

5 Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen $M^2R^{13}R^{14}$, worin M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden eine C_1 - C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl

10 bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o- C_6H_4 oder 2,2'- $(C_6H_4)_2$. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R^{10} und/oder R^{11} ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

15 Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (V), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenyrring darstellen. Der Indenyrring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 20 2,4,5,6-Stellung, mit C_1 - C_{20} -kohlenwasserstoffhaltigen Gruppen, wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenyrrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

25 Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (V) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

30 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

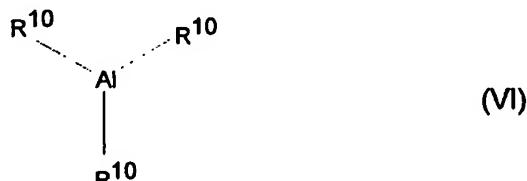
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-chlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirk-
oniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
35 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
dichlorozirconium

- [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
- [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
- 5 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
- 10 [4-(η^5 -3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 4-(η^5 -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 15 4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 4-(η^5 -3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- 20 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
- (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyil-dichlorotitan-dichlorotitan
- (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
- (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyil-dichlorotitan
- 25 (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
- Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
- Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
- Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
- Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden]-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium
- 30 Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium
- Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdiethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

20

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann zusätzlich eine Aluminiumverbindung der Formel (VI)



25

enthalten.

30

Die Reste R¹⁰ in Formel (VI) können gleich oder verschieden sein und ein Halogenatom, ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl, bedeuten. Bevorzugt für R¹⁰ sind C₁-C₆-Alkyl-Gruppen, besonders bevorzugt für R¹⁰ sind C₁-C₄-Alkyl-Gruppen.

Die Aluminiumverbindung kann dabei die gleiche sein wie die, welche zur Herstellung der cokatalytisch wirkenden Verbindung verwendet wird, sie kann von dieser aber auch verschieden sein.

5 Bevorzugte Aluminiumverbindungen sind

Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, 10 Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan oder o-Tolylalan

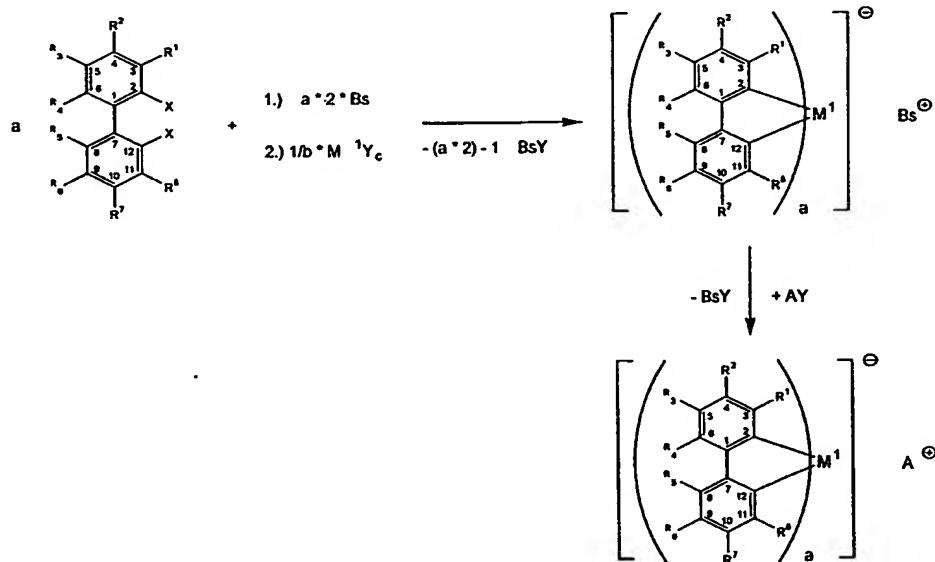
10

Besonders bevorzugt sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und

15

Triisobutylaluminium.

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen chemischen Verbindung der Formel (I) kann z.B. nach folgendem Reaktionsschema ablaufen.



20

Hierbei ist

Bs eine Base, bevorzugt ein Element der Gruppen Ia und IIA des Periodensystems der Elemente oder eine Organolithium-Verbindung oder eine Grignard-Verbindung

- X unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine Abgangsgruppe, bevorzugt Wasserstoff- oder ein Halogen-Atom,
- Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine Abgangsgruppe, bevorzugt ein Wasserstoff- oder ein Halogen-Atom,
- 5 M¹ ein Element der Gruppen IIa, IIIa, IVa oder Va des Periodensystems der Elemente,
- A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium- oder Sulfonium-Kation oder eine quätäre Ammonium-Verbindung,
- 10 a gleich 2 oder 3,
- b eine ganze Zahl zwischen 2 und 5 und
- c eine ganze Zahl zwischen 2 und 5.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt werden. Als Lösemittel werden dabei aliphatische oder aromatische Lösemittel wie Toluol, Heptan, Isododekan, Tetrahydrofuran oder Diethylether eingesetzt. Es können aber auch Lösemittelgemische verwendet werden.

20 Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine chemische Verbindung der Formel (V) in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird. Im Anschluß daran wird eine oder mehrere chemische Verbindungen der Formel (I) in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 20°C und 70°C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel (V) : Verbindungen der Formel (I) zwischen 1 : 0.1 und 1 : 200 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel (V) : Verbindungen der Formel (I) zwischen 1:1 und 1:20 ist.

25 Eine weitere mögliche Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems ist, daß ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) und einer oder mehreren Aluminiumverbindungen der Formel (VI) in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt werden. Als Lösemittel werden dabei aliphatische oder aromatische Lösemittel wie Toluol,

Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether eingesetzt. Es können aber auch Lösemittelgemische verwendet werden. Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird. Im Anschluß daran wird eine oder mehrere 5 erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 20°C und 70°C bevorzugt wird. Danach wird eine 10 Aluminium-Verbindung der Formel (VI) in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 20°C und 70°C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, 15 stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Metallocenen der Formel (V):Verbindungen (I) zwischen 1 : 0.1 und 1 : 200 liegt und von Metallocenen der Formel (V) : Aluminium-Verbindungen der Formel (VI) zwischen 1 : 0.01 und 1 : 400 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische 20 Verhältnis von Metallocenen der Formel (V) : Verbindungen (I) zwischen 1 : 1 und 1 : 20 liegt und von Metallocenen der Formel (V) : Aluminium-Verbindungen der Formel (VI) zwischen 1 : 1 und 1 : 10 liegt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten kann aber auch beliebig vertauscht sein, so daß z.B. zuerst eine 25 Aluminium-Verbindung der Formel (VI), anschließend ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) und dann eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zugegeben werden. Das erhaltene Katalysatorsystem kann direkt in den Polymerisationsautoklav eingespritzt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten mindestens einen Träger.

30 Beispiele für derartige Träger sind anorganische Oxide, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, oder Li₂O, insbesondere Siliziumoxid und/oder 35 Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z.B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol

vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 150 bis 500 m²/g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500 µm, bevorzugt 5 bis 350 µm, besonders bevorzugt 10 bis 200 µm.

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g. Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Poredurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Nachbehandlung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

Das Trägermaterial kann zudem mit einer Aluminium-Verbindung vorbehandelt sein. Die Aluminium-Verbindung der Formel (VI) kann dabei dieselbe sein, welche zur Herstellung des Katalysatorsystems verwendet wird, kann aber auch davon verschieden sein. Außerdem kann das Trägermaterial auch mit anderen chemischen Verbindungen wie z.B. Trimethylchlorsilan, Tetrachlorsilan, Bortrichlorid, Aminen wie Phenyldimethylamin, Pyridin, N,N-Dimethylanilin, Mercaptanen wie Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, Benzylchlorid, Phenylmethylchlorid oder Tosylaten vorbehandelt sein.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann in jeder möglichen Kombination mit dem Träger in Kontakt gebracht werden.

Eine mögliche Variante ist, daß das Katalysatorsystem in Lösung hergestellt wird und anschließend mit dem Träger umgesetzt wird. Dazu wird ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Cyclohexan, Isododekan oder Tetrahydrofuran vorgelegt. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -

10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 20°C und 70°C bevorzugt wird. Danach erfolgt die Zugabe einer Aluminium-Verbindung der Formel (VI). Auch hier liegt die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die
5 Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 20°C und 70°C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Metallocenen der Formel (V) : Verbindungen (I) zwischen 1 : 0.1 und 1 : 200 liegt und von Metallocenen der Formel
10 (V) : Aluminium-Verbindungen der Formel (VI) zwischen 1 : 0.01 und 1 : 400 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Metallocenen der Formel (V) : Verbindungen (I) zwischen 1 : 1 und 1 : 20 liegt und von Metallocenen der Formel (V) : Aluminium-Verbindungen der Formel (VI) zwischen 1 : 1 und 1 : 10 liegt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen
15 Komponenten kann aber auch beliebig vertauscht sein, so daß beispielsweise zuerst eine Aluminiumverbindung der Formel (VI), anschließend ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) und dann eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zugegeben werden. Das Katalysatorsystem wird anschließend in Lösung zu dem Trägermaterial zugegeben. Das Trägermaterial kann dabei in einem Lösemittel
20 suspendiert sein kann aber auch als Pulver vorgelegt werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

25 Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^a\text{-CH=CH-}R^b$ polymerisiert, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten
30 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien
35 oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren C₃-C₂₀-1-Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren C₄-C₂₀-Diene, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

5 Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium durchgeführt werden.

10 Das geträgte Katalysatorsystem kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

15 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

20 Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

25 Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

30 Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10⁻³ bis 10⁻⁸, vorzugsweise 10⁻⁴ bis 10⁻⁷ mol Übergangsmetall pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen angewendet.

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder

5 halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

Vor Zugabe des Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße geträgerte chemische Verbindung, und mindestens eine Übergangsmetallverbindung (wie ein Metallocen) kann zusätzlich eine andere Alkylaluminiumverbindung wie

10 beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium,

Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des

Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener

Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem

15 Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und

Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M-Verhältnis klein gewählt werden.

20 Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein

Antistatikum verwendet werden z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des

Olefinpolymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet

sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der

Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylantrahilsäure, die in DE-A-3,543,360

25 beschrieben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. C₁₂- bis C₂₂-

Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern,

Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine

Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.

30 Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der

Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt

werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

35 Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis® 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA®-3 der Fa. Shell und ARU5R® 163 der Firma ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis® 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere 5 Metallocenverbindungen z.B. der Formel IV) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in 10 der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerete Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan 15 oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Röhren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. 20 Anschließend wird das resuspendierte geträgerete Katalysatorsystem unter Röhren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren treten keine Reaktorbeläge auf, es 25 bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kornmorphologie aus.

30 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle 35 benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündigiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

Beispiel 1: Synthese von 2,2'-Dibrom-octafluoro-biphenyl

10g 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (32mmol) werden in 100 ml Diethylether vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Es werden 15 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) zugetropft und 1 Stunde gerührt. Anschließend wird ein Überschuß an Titanetrachlorid zugegeben und weitere 4 Stunden bei -78°C gerührt. Man lässt die Suspension auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 10 Stunden nach. Danach wird mit H₂O hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt und anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird abgezogen und der verbleibende Rückstand aus einem 1:1 Gemisch aus Diethylether/n-Pantan umkristallisiert.

¹⁹F-NMR CDCl₃: -127.5 ppm (m, 2F, 3,3'-F), -134,6 ppm (m, 2F, 6,6'-F), -149,9 ppm (m, 2F, 4,4'-F), -154,3 ppm (m, 2F, 5,5'-F)

Beispiel 2: Synthese von N,N-Dimethylanilinium-bis(2,2'-octafluorobiphenyl)borat

4.6 g (10 mmol) 2,2'-Dibrom-octafluoro-biphenyl werden in 30 ml Diethylether vorgelegt und bei -78°C gerührt. Anschließend werden 8 ml n-Butyllithium (2M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird 2 Stunden bei -78°C gerührt. Danach werden 5 ml Bortrichlorid (1M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 100 ml Pentan ausgeröhrt. Anschließend werden 0.79 g N,N Dimethylaniliniumchlorid portionsweise zugegeben und 5 Stunden nachgerührt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Das erhaltene Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der resultierende Feststoff aus einem Methylenchlorid/Pantan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

¹⁹F-NMR CDCl₃: -137.2 ppm (m, 2F, 3,3'-F), -138.4 ppm (m, 2F, 6,6'-F), -159,9 ppm (m, 2F, 4,4'-F), -160.9 ppm (m, 2F, 5,5'-F)

Beispiel 3: Synthese von Triphenylcarbenium-bis(2,2'-ocatfluorobiphenyl)borat

4.6 g (10 mmol) 2,2'-Dibrom-octafluoro-biphenyl werden in 30 ml Diethylether vorgelegt und bei -78°C gerührt. Anschließend werden 8 ml n-Butyllithium (2M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird 2 Stunden bei -78°C gerührt. Danach werden 5 ml Bortrichlorid (1M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 100 ml Pentan ausgeröhrt. Anschließend werden 1.39 g Triphenylchlormethan portionsweise zugegeben und 10 Stunden nachgerührt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und mit 70 ml Methylenchlorid extrahiert. Das

erhaltene Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der resultierende Feststoff aus einem Methylenchlorid/Pentan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

¹⁹F-NMR CDCl₃: -137.4 ppm (m, 2F, 3,3'-F), -138.8 ppm (m, 2F, 6,6'-F), -160.4 ppm (m, 2F, 4,4'-F), -161.3 ppm (m, 2F, 5,5'-F)

5

Beispiel 4: Synthese von Triphenylcarbenium -tris(2,2'-octafluorobiphenyl)phosphat
5.93 g (12 mmol) 2,2'-Dibrom-octafluoro-biphenyl werden in 30 ml Diethylether vorgelegt und bei -78°C gerührt. Anschließend werden 9,6 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird 2 Stunden bei -78°C gerührt. Danach werden 0.83g PCl₅, gelöst in 10 ml Et₂O, zugetropft und die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 100 ml Pentan ausgerührt. Anschließend werden 1.10 g Triphenylchlormethan portionsweise zugegeben und 10 Stunden nachgerührt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und mit 70 ml Methylenchlorid extrahiert. Das erhaltene Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der resultierende Feststoff aus einem Methylenchlorid/Pentan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

10

¹⁹F-NMR CDCl₃: -133.9 ppm (m, 2F, 3,3'-F), -134.4 ppm (m, 2F, 6,6'-F), -157.4 ppm (m, 2F, 4,4'-F), -158.5 ppm (m, 2F, 5,5'-F)

15

Beispiel 5: Synthese von N,N-Dimethylanilinium-tris(2,2'-octafluorobiphenyl)phosphat
5.93 g (12 mmol) 2,2'-Dibrom-octafluoro-biphenyl werden in 30 ml Diethylether vorgelegt und bei -78°C gerührt. Anschließend werden 9,6 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird 2 Stunden bei -78°C gerührt. Danach werden 0.83g PCl₅, gelöst in 10 ml Et₂O, zugetropft und die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 100 ml Pentan ausgerührt. Anschließend werden 0.63 g N,N Dimethylaniliniumchlorid portionsweise zugegeben und 5 Stunden nachgerührt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und mit 70 ml Methylenchlorid extrahiert. Das erhaltene Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der resultierende Feststoff aus einem Methylenchlorid/Pentan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

20

¹⁹F-NMR CDCl₃: -133.1 ppm (m, 2F, 3,3'-F), -133.6 ppm (m, 2F, 6,6'-F), -157.0 ppm (m, 2F, 4,4'-F), -158.1 ppm (m, 2F, 5,5'-F)

25

Beispiel 6: Inertisierung des Trägermaterials

30

3g SiO₂ (XPO 2407, getrocknet bei 140°C und 10 mbar) werden in 20 ml Heptan suspendiert und langsam mit 26ml TIBA (20%ig in Varsol) versetzt. Es wird 1 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert anschließend das Lösemittel ab.

Danach wird der Rückstand mit 2 x 40 ml Pentan gewaschen und dann im Ölumpemvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Es resultieren 3.3g eines inertisierten Trägermaterials.

5 Beispiel 7: Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems 1

Zu 5,9 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl in 2 ml Toluol werden 7,3 mg N,N-Dimethylanilinium-bis(2,2'-octafluorobiphenyl)borat gegeben und 15 Minuten gerührt. Die entstandene rote Lösung wird langsam zu 1g inertisiertem SiO₂ (aus Beispiel 6), in 20 ml Toluol suspendiert, gegeben. Es wird eine 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösemittel im Ölumpenvakuum abgezogen. Es wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

10 Beispiel 8: Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems 2

15 6.1 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid in 2 ml Toluol werden mit 0.015 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol) 30 Minuten gerührt und danach mit 7,3 mg N,N-Dimethylanilinium-bis(2,2'-octafluorobiphenyl)borat versetzt. Die entstandene rote Lösung wird langsam zu 1g inertisiertem SiO₂ (aus Beispiel 6), in 20 ml Toluol suspendiert, gegeben. Es wird eine 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösemittel im Ölumpenvakuum abgezogen. Es wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

20 Beispiel 9: Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems 3

25 8,5 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid in 2 ml Toluol werden mit 2,8 ml Triisobutylaluminium (1M in Toluol) und 10 mg N,N-Dimethylanilinium-bis(2,2'-octafluorobiphenyl)borat versetzt und danach 20 Minuten gerührt. Die entstandene Lösung wird langsam zu 1g inertisiertem SiO₂ (aus Beispiel 6), in 20 ml Toluol suspendiert, gegeben. Es wird eine 1 Stunde bei 70°C gerührt und anschließend wird das Lösemittel im Ölumpenvakuum abgezogen. Es wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

30 Beispiel 10: Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems 4

Zu 5,9 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl in 2 ml Toluol werden 10.4 mg N,N-Dimethylanilinium-tris(2,2'-octafluorobiphenyl)phosphat gegeben und 15 Minuten gerührt. Die entstandene rote Lösung wird langsam zu 1g inertisiertem SiO₂ (aus Beispiel 6), in 20 ml Toluol suspendiert, gegeben. Es wird eine 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösemittel im Ölumpenvakuum abgezogen. Es wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Polymerisation:**Beispiel 11: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1**

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird der im Beispiel 7 hergestellte Kontakt in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 214 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 37 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 12: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird der im Beispiel 8 hergestellte Kontakt in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 290 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 48 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 13: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 3

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird der im Beispiel 9 hergestellte Kontakt in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 354 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 42 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 14: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1

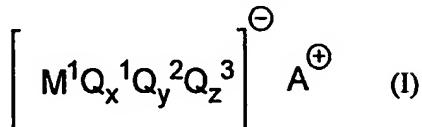
Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird der im Beispiel 10

hergestellte Kontakt in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 180 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 31 kg PP/g Metallocen x h.

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem enthaltend

- 5 a) mindestens einen Träger,
 b) mindestens ein Metallocen
 c) mindestens eine Verbindung der Formel (I)



worin

10 M¹ ein Element der Gruppen IIa, IIIa, Iva oder Va des Periodensystems der Elemente ist,

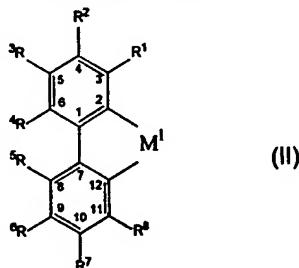
x gleich 0 oder 1 ist,

y gleich 0 oder 1 ist,

z gleich 0 oder 1 ist,

15 A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium-, Phosphonium oder Sulfonium-Kation oder eine quätäre Ammonium-Verbindung ist,

Q¹, Q², Q³ ein Liganden-System, das ausgehend von einem Biphenyl-Grundgerüst über die Positionen 2 und 12 an M¹ gebunden ist, bedeutet und der allgemeinen Formel (II), worin



20 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe oder eine OSiR₃⁹-Gruppe sind, worin R⁹ gleich oder verschieden sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe sind und gegebenenfalls zwei oder mehrere Reste R¹ bis R⁸ so miteinander verbunden sind, daß sie ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls substituiert sein kann.

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel

30 (II) R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-

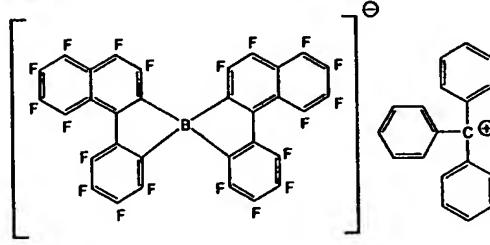
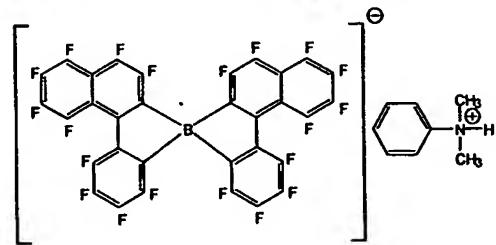
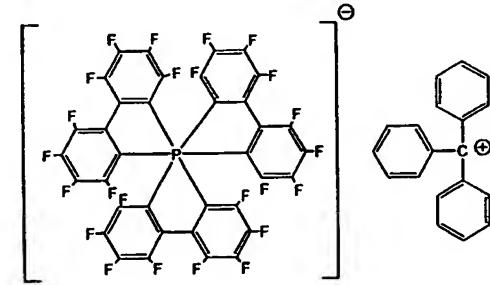
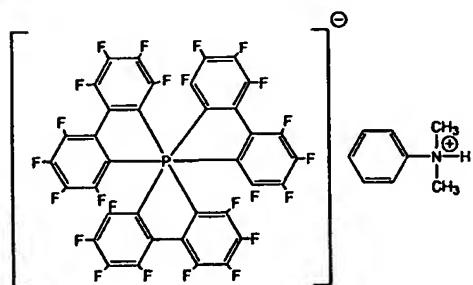
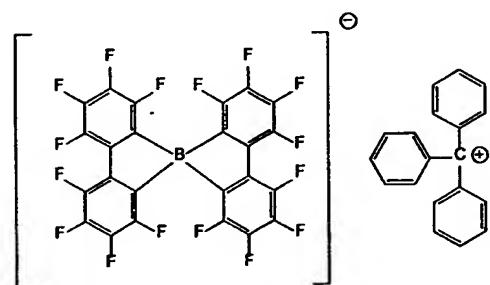
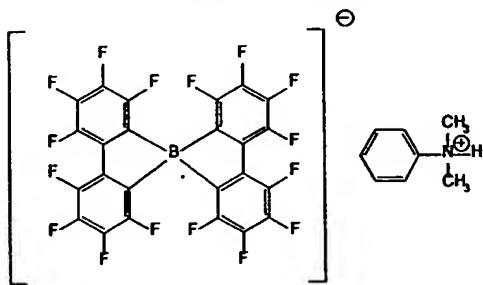
C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{40} -Aryl, C_6-C_{40} -Halogenaryl, C_6-C_{40} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl, oder eine OSiR₃⁹-Gruppe sind, worin R⁹ gleich oder verschieden sind und C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{40} -Aryl, C_6-C_{40} -Halogenaryl, C_6-C_{40} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl oder C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl, bedeuten.

5

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) M¹ gleich Bor und z die ganze Zahl null ist.

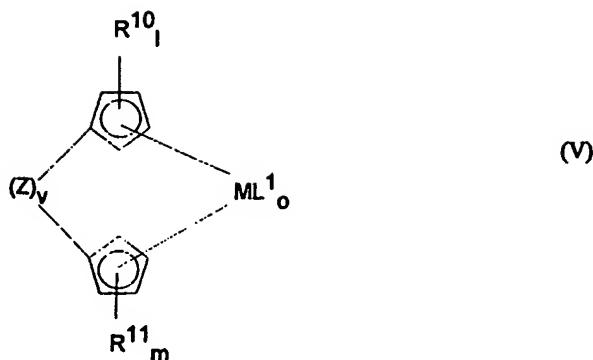
10 4. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (II) M¹ gleich Phosphor ist.

5. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Formel (I) für folgende Verbindungen steht



15

20 6. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocen eine Verbindung der Formel (V)



worin

M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

5 R¹⁰ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃¹² sind, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, oder R¹⁰ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹⁰ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹⁰ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

10 R¹¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃¹² sind, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe oder R¹¹ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

15 I gleich 5 für v = 0, und I gleich 4 für v = 1 ist,

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

20 L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe, ein Halogenatom, oder OR¹⁶, SR¹⁶, OSiR₃¹⁶, SiR₃¹⁶, PR₂¹⁶ oder NR₂¹⁶ bedeuten, worin R¹⁶ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀ Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-,

25 Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1, eingesetzt wird.

7. Katalysatorsystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (V) Z für $M^2R^{13}R^{14}$ steht, wobei M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn, R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden eine C_1-C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe oder Trimethylsilyl bedeutet.

5

8. Katalysatorsystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (V) Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o- C_6H_4 oder 2,2'-(C_6H_4)₂ ist.

10

9. Katalysatorsystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, als Metallocen der Formel (V) die Verbindungen

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-chlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirk-
oniumdichlorid
5 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4- -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
dichlorozirconium
20 [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
dichlorozirconium
[4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
dichlorozirconium
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
25 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dichlorozirkonium
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dichlorohafnium
[4-(η^5 -3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
30 dichlorotitan
4-(η^5 -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dichlorotitan
4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dichlorotitan
35 4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

- 4-(η^5 -3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl])-dichlorozirkonium
(Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
(Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyil-dichlorotitan-
dichlorotitan
5 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
(Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyil-dichlorotitan
(Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
10 Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-
yilden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium
15 Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-
tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-
zirkonium
Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-
yilden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium
20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl))zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl))zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdimethyl
30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl))zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdimethyl
35 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdiethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl))zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl eingesetzt werden

10. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger anorganische Oxide, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, oder Li₂O, oder mindestens ein Polymer verwendet wird.
11. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
12. Verwendung eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Polyolefinen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F4/643 C08F10/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 824 113 A (HOECHST AG) 18 February 1998 see page 4, line 49 - page 13, line 5 see page 13, line 9 - page 14, line 45 see page 17, line 22 - line 30 see claims 1-8 ---	1-12
A	WO 97 29845 A (UNIV. NORTHWESTERN) 21 August 1997 see abstract see claims 1,2 ---	1
A	US 4 898 802 A (HSIEH BING R ET AL) 6 February 1990 see claim 1 ---	1 -/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "V" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 1999

Date of mailing of the international search report

22 07 1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentbaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamb, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 99/00956

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EISCH, JOHN J. ET AL.: "Rearrangements of organometallic compounds. XI. Duality of mechanism for 1,2-aryl migrations in the oxidation of tetraarylborate salts." J. ORGANOMETAL. CHEM., vol. 71, no. 2, 1974, pages C21-C24, XP002105318 see page C23; example VI ---	1
A	HELLWINKEL, DIETER: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent phosphorus. II. First optically active pentaarylphosphorane" CHEM. BER., vol. 99, no. 11, 1966, pages 3642-3659, XP002105321 see page 3646 ---	1
A	HELLWINKEL, DIETER ET AL.: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent arsenic. Tris(2,2'-biphenyl-ylene)arsenate anion and bis(2,2'-biphenyl-ylene)-2-biphenylarsenic" JUSTUS LIEBIGS ANN. CHEM., vol. 705, 1967, pages 66-75, XP002105319 see page 67 ---	1
A,P	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30 June 1998 & JP 10 060034 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 3 March 1998 see abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 99/00956

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0824113 A	18-02-1998		DE 19632557 A AU 3413397 A BR 9704354 A CA 2212668 A CN 1182093 A CN 1174205 A EP 0824112 A JP 10139806 A JP 10158269 A NO 973707 A	19-02-1998 19-02-1998 12-01-1999 13-02-1998 20-05-1998 25-02-1998 18-02-1998 26-05-1998 16-06-1998 16-02-1998
WO 9729845 A	21-08-1997		US 5856256 A EP 0881948 A	05-01-1999 09-12-1998
US 4898802 A	06-02-1990		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00956

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F4/643 C08F10/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 824 113 A (HOECHST AG) 18. Februar 1998 siehe Seite 4, Zeile 49 - Seite 13, Zeile 5 siehe Seite 13, Zeile 9 - Seite 14, Zeile 45 siehe Seite 17, Zeile 22 - Zeile 30 siehe Ansprüche 1-8 ---	1-12
A	WO 97 29845 A (UNIV NORTHWESTERN) 21. August 1997 siehe Zusammenfassung siehe Ansprüche 1,2 ---	1
A	US 4 898 802 A (HSIEH BING R ET AL) 6. Februar 1990 siehe Anspruch 1 ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. Juni 1999	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 22.07.1999
--	---

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamb, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PC., EP 99/00956

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EISCH, JOHN J. ET AL.: "Rearrangements of organometallic compounds. XI. Duality of mechanism for 1,2-aryl migrations in the oxidation of tetraarylborate salts." J. ORGANOMETAL. CHEM., Bd. 71, Nr. 2, 1974, Seiten C21-C24, XP002105318 siehe Seite C23; Beispiel VI ---	1
A	HELLWINKEL, DIETER: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent phosphorus. II. First optically active pentaarylphosphorane" CHEM. BER., Bd. 99, Nr. 11, 1966, Seiten 3642-3659, XP002105321 siehe Seite 3646 ---	1
A	HELLWINKEL, DIETER ET AL.: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent arsenic. Tris(2,2'-biphenylene)arsenate anion and bis(2,2'-biphenylene)-2-biphenylarsenic" JUSTUS LIEBIGS ANN. CHEM., Bd. 705, 1967, Seiten 66-75, XP002105319 siehe Seite 67 ---	1
A,P	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30. Juni 1998 & JP 10 060034 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 3. März 1998 siehe Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00956

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0824113 A	18-02-1998	DE 19632557 A AU 3413397 A BR 9704354 A CA 2212668 A CN 1182093 A CN 1174205 A EP 0824112 A JP 10139806 A JP 10158269 A NO 973707 A	19-02-1998 19-02-1998 12-01-1999 13-02-1998 20-05-1998 25-02-1998 18-02-1998 26-05-1998 16-06-1998 16-02-1998
WO 9729845 A	21-08-1997	US 5856256 A EP 0881948 A	05-01-1999 09-12-1998
US 4898802 A	06-02-1990	KEINE	